

# Síntese e caracterização de novos materiais para nanoeletrônica

**Responsável:** Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon

## Laboratório Nacional de Nanotecnologia

**Introdução:** O avanço da nanoeletrônica está diretamente ao desenvolvimento de novos materiais ou a combinação deles. O pirrol (Py) é uma molécula composta por quatro átomos de carbono ligados aromaticamente a uma amina. Sua estrutura química simplificada favorece a formação do polipirrol (PPy), um polímero cuja condução pode ser ajustada de acordo com o nível de oxidação das espécies constituintes. As Estruturas Metal-Orgânicas de Superfície (SURMOFs) são uma nova classe de materiais nanoestruturados baseadas nas redes tridimensionais de clusters metálicos e ligantes orgânicos. Estas estruturas possuem características importantes como orientação cristalina, alta porosidade e área superficial variando de 1.000 a 10.000 m<sup>2</sup>/g. Os SURMOFs podem ser imobilizados diretamente em uma superfície funcionalizada com monocamadas automontadas (SAMs), permitindo o crescimento de camadas nanométricas de maneira controlada, formando filmes homogêneos e uniformes, ideais para aplicação dessas estruturas em dispositivos. Desta forma, este projeto se propõe a desenvolver um material complexo combinando PPy com a estrutura porosa do SURMOF. O filme híbrido será integrado diretamente sobre uma amostra contendo contatos elétricos formando uma plataforma integrada de dispositivo. As atividades propostas visam desde o aprendizado das técnicas para a síntese das nanoestruturas ativas de PPy e SURMOF até a micro/nanofabricação dos dispositivos e a investigação de suas propriedades eletrônicas como função do campo elétrico e da temperatura.

### 1. Estado-da-arte e justificativa

A condução elétrica em compostos orgânicos e moleculares tem recebido contínuo interesse nas últimas décadas, impulsionado principalmente por seu potencial para aplicações inovadoras [1]. Fundamentalmente, a condução elétrica é uma consequência de interações quânticas entre portadores de carga e moléculas, resultando em um amplo conjunto de fenômenos físicos, químicos e biológicos [2]. A motivação para a investigação de tais fenômenos é a obtenção de um *know-how* teórico/prático que possa servir de base para o desenvolvimento da nanotecnologia no Brasil – especificamente, através do desenvolvimento de novos dispositivos funcionais para a eletrônica molecular e para a nanoeletrônica [3].

Entre os vários materiais orgânicos, o PPy tem sido explorado como material ativo em diferentes tipos de dispositivos eletrônicos, tais como sensores de gás, biossensores e transistores orgânicos [4]. Isso se deve a algumas qualidades próprias do PPy, como sua elevada estabilidade em condições ambientes e seu baixo potencial de polimerização.

Uma maneira comum de investigar os mecanismos de transporte eletrônico em materiais orgânicos é conectando-os a um par de eletrodos para a realização de medições de corrente elétrica (I) como função da tensão elétrica aplicada (V). Este projeto de Iniciação Científica (IC) propõe-se a investigar a dependência de I com V, com a temperatura (T) em uma estrutura complexa de PPy incorporado em SURMOF. Diferente dos filmes finos orgânicos, esperamos que a estrutura porosa

do SURMOF possibilite a indução de uma ordem estrutural no PPy. Tal ordem impactará diretamente a condutividade elétrica do PPy. Os filmes de PPy serão crescidos pela vaporização de Py sobre um sítio oxidante incorporado ao SURMOF. É importante destacar aqui que tanto a síntese dos filmes finos como os dispositivos e a sua caracterização deverão ser realizados integralmente nas dependências do LNNano (CNPEM) e fazem parte de um acordo de colaboração científica com o *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT), na Alemanha.

## 2. Objetivo

O objetivo geral do trabalho é fundamentado na fabricação e caracterização elétrica de estruturas SURMOF-PPy. Especificamente, pretende-se:

- (i) Sintetizar cadeias de PPy pelo método de polimerização a partir do vapor de Py, definindo os parâmetros de síntese e estabelecendo uma rota reprodutível para sua integração nas estruturas SURMOF.;
- (ii) Caracterizar eletricamente as estruturas através de medidas do tipo I-V-T para filmes com diferentes espessuras;
- (iii) Investigar os mecanismos de transporte de carga que governam a condução elétrica nestas estruturas e calcular parâmetros característicos dos respectivos sistemas, como sua densidade de armadilhas e sua mobilidade.

## 3. Materiais e metodologia

**Dispositivo:** nesta proposta, contatos elétricos serão preparados para a incorporação da estrutura SURMOF-PPy. O processo de fabricação é semelhante ao apresentado anteriormente pelo grupo de pesquisa do LNNano [5]. Em tal arquitetura, o material a ser caracterizado é colocado diretamente sobre os eletrodos. Essa estratégia garante um contato robusto e sem danos à camada ativa. Esta abordagem é compatível com processos convencionais de micro/nanofabricação, permitindo a integração de vários dispositivos em paralelo num mesmo *microchip*.

**Síntese:** o processo de polimerização do PPy se dá pela oxidação de vapor de Py em solução [1]. Uma gotícula da solução oxidante cobre o substrato onde estão os dispositivos contendo os contatos elétricos e as camadas de SURMOF. À medida que o vapor encontra o agente oxidante dentro do poro do SURMOF, a polimerização ocorre formando o PPy.

**Caracterização elétrica:** curvas I-V-T serão adquiridas por um analisador de parâmetros acoplado a um criostato à base de Hélio. Tais dados serão relacionados às diferentes espessuras dos filmes crescidos por diferentes tempos de síntese. As espessuras serão avaliadas previamente por microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*). O transporte eletrônico será investigado à luz do formalismo de corrente limitada por carga espacial com distribuição exponencial de níveis de armadilhas [6]. Partindo desta modelagem, a densidade das armadilhas e a mobilidade dos filmes finos de PPy poderão ser extraídas.

## 4. Resultados esperados

Como principais resultados deste projeto de IC, estão:

- (i) Identificação dos parâmetros mais adequados à síntese do PPy dentro do SURMOF. Dentre os parâmetros, a temperatura de evaporação do Py, o fluxo de Argônio, o volume e a concentração da solução da gotícula e o tempo de polimerização podem ser alterados visando mudanças particulares nas características dos filmes, como espessura ou condutividade;

(ii) Fabricação de dispositivos e caracterização topográfica por AFM para encontrar as espessuras dos filmes crescidos;

(iii) Caracterização elétrica do tipo I-V-T para a investigação das propriedades eletrônicas do PPy incorporado ao SURMOF à luz do modelo de condução limitada por carga espacial.

### **Referências**

[1] Vilan, A., Aswal, D., & Cahen, D.: Large-area, ensemble molecular electronics: Motivation and challenges. *Chem. Rev.*, 117 (5), 4248-4286 (2017).

[2] Xiang, L., Palma, J. L., Bruot, C., Mujica, V., Ratner, M. A., & Tao, N.: Intermediate tunnelling–hopping regime in DNA charge transport. *Nature chemistry*, 7 (3), 221 (2015).

[3] Mercés, L., Oliveira, R. F., & Bof Bufon, C. C.: Nanoscale Variable-Area Electronic Devices: Contact Mechanics and Hypersensitive Pressure Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(45), 39168-39176 (2018).

[4] Bof Bufon, C.C., & Heinzl, T.: Polypyrrole thin-film field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* 89, 012104 (2006).

[5] Mercés, L., Oliveira, R.F., Camargo, D.H.S., & Bof Bufon, C.C.: Long-Range Coherent Tunneling in Physisorbed Molecular Ensembles. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 31, 16673-16681

[6] Joung, D., Chunder, A., Zhai, L., & Khondaker, S.I.: Space charge limited conduction with exponential trap distribution in reduced graphene oxide sheets. *Appl. Phys. Lett.* 97, 093105 (2010).